

Untersuchungen zur Theorie des Gerbprozesses

Affinität phenolischer und anderer Substanzen zur -CO-NH-
Gruppierung in Polyamiden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München



Vorgelegt

im Juni 1958

von Manfred Oppelt
aus Seifhennersdorf/Sa.



Berichterstatter: 1) Prof.Dr. W.Graßmann
2) Prof.Dr. R.Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1958

- 1 -

In neuerer Zeit hat sich die Auffassung weitgehend durchgesetzt, daß der Hauptprozeß der Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen in der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den phenolischen Hydroxylgruppen und den $-CO-NH-$ Gruppen der Polypeptidketten des Kollagens besteht (1). Daneben wird man aber auch eine salzartige Bindung der Gerbstoffe an den basischen Gruppen des Eiweißes nicht ganz außer Acht lassen dürfen (2) und schließlich werden auch Van der Waalssche und London-Kräfte (3) zu der festen Bindung des Gerbstoffes mit dem Hautprotein beitragen.

Die seit geraumer Zeit großtechnisch hergestellten Polyamide, vornehmlich vom Nylon- und Perlontyp, gleichen in ihrem Aufbau im Grundprinzip den natürlichen Eiweißfasern. Da wir bei ihnen nur die $-CO-NH-$ Gruppierung als aktives Zentrum haben, kann man an den Polyamiden die Bindungsverhältnisse von Gerbstoffen und gerbstoffähnlichen Verbindungen und darüber hinaus von Phenolen ganz allgemein unabhängig von ionisierten oder sonstigen polaren Gruppen studieren.

Die Adsorption der Phenole kann nämlich nicht nur durch Einwirkung von Alkali -entsprechend einer Entgerbung der Haut mit Natronlauge- rückgängig gemacht werden, sondern bereits mit Wasser oder Gemischen von Wasser mit organischen Lösungsmitteln ist beim Polyamid die Phenolaufnahme reversibel (4). Diese Reversibilität ist nicht für alle Phenole gleich groß, sondern abhängig von der Konstitution, weil sich dadurch unterschiedliche Affinität zum Polymeren ergibt. Aber auch das verwendete Lösungsmittel ist von Einfluß. Je nach seiner Tendenz mit der von dem jeweiligen Phenol ausgebildeten Wasserstoffbrücke zum Polymeren in Konkurrenz zu treten bzw. selbst Affinitätskräfte zu dem vom Polyamid adsorbierten Stoff zu entfalten, erfolgt raschere Desorption. Die Desorptionsfähigkeit nimmt dabei nach den Erfahrungen von Graßmann, Hörmann und Hartl (4), Graßmann, Endres und Mitarbeitern (5) sowie nach den Ergebnissen meiner Arbeit in folgender Reihenfolge zu: Wasser < Methanol < Aceton < Dimethylformamid.

Damit ergeben sich sehr ausbaufähige Möglichkeiten säulenchromatographischer Trennungen phenolischer Substanzen an Polyamid. Graßmann, Endres, Pauckner und Mathes (5a) nützten diese Möglichkeit auf dem Gerbstoffgebiet aus und es gelang ihnen die Auftrennung eines aus Fichtenrindenbast gewonnenen Aglucongemisches. O.Th.Schmidt und W.Schönleben (6) konnten unabhängig und fast gleichzeitig das Rohfarbstoffgemisch der roten Rübe an einer Polyamidsäule auftrennen. Einer privaten Mitteilung von R.Neu, Karlsruhe-Durlach, zufolge kann auch die sonst schwierige präparative Trennung von Chalkonen und Flavanonen auf einfache Art an einer Polyamidsäule durchgeführt werden.

Im Hinblick auf die erhebliche theoretische und praktische Bedeutung, die die Chromatographie an der Polyamidsäule gewonnen hat, wurde nun das Verhalten phenolischer Substanzen gegenüber Polyamid (Perlon 1) und darüber hinaus das einer großen Anzahl anderer Substanzgruppen, bei denen eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken in Betracht zu ziehen war, in Abhängigkeit von der Konstitution untersucht.

Ein exaktes Maß für die Bindungsaffinität, die je nach der Festigkeit der jeweiligen Bindung und der Löslichkeit der geprüften Substanzen in den verwendeten Lösungsmittelsystemen eine unterschiedliche Elutionsfähigkeit ergibt, ist dabei der in der säulenchromatographischen Anordnung ermittelte R_f -Wert^{†)}

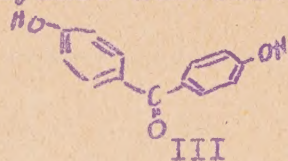
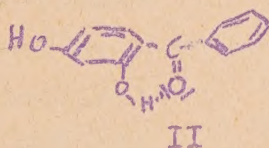
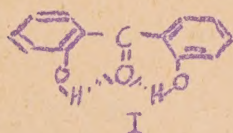
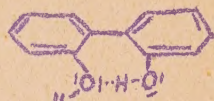
Bei einheitlichen Gerbstoffkomponenten, die durch die Untersuchungen über den Fichtenrindengerbstoff am gleichen Institut zur Verfügung standen, wurde neben dem chromatographischen Verhalten gegenüber Polyamid auch der Gerb- und Bindungswert an Hautpulver und durch Blößengerbversuche die Gerbfähigkeit bestimmt. Dadurch konnte das Verhalten des Polyamids und des Kollagens gegenüber echten Gerbstoffen verglichen werden.

^{†)} Der R_f -Wert ist wie bei der Papierchromatographie das Verhältnis zwischen der Vorrückgeschwindigkeit der flüssigen Phase in der Säulenfüllung und der Wanderungsgeschwindigkeit der Substanz.

Chromatographisches Verhalten zweikerniger Phenole an der Polyamidsäule

Die hier untersuchten Substanzen wurden, da sie durchwegs in Wasser nicht genügend löslich sind mit Wasser/Methanol 1:1, Wasser/Aceton 1:1, Methanol und Aceton von der Polyamidsäule eluiert und die R_F -Werte in diesen vier Lösungsmitteln bestimmt. Diese Werte sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Aus der Tabelle 1 erkennt man, daß die Affinität zum Polyamid mit der Zahl der phenolischen Hydroxylgruppen zunimmt. Dabei ist jedoch zu beachten, daß bei zwei und mehr Hydroxylgruppen diese unter sich aus sterischen Gründen nicht immer gleichwertig sind in Bezug auf ihre Affinität zum Polyamid. Das 2,2'-Dihydroxy-diphenyl wird gegenüber dem Isomeren 4,4'-Dihydroxy-diphenyl bedeutend schneller eluiert. Daraus ist zu schließen, daß bei letzterem beide Hydroxylgruppen Wasserstoffbrücken zum Polyamid ausbilden, während sich die beiden Hydroxylgruppen des 2,2'-Dihydroxy-diphenyls durch innermolekulare Wasserstoffbrücken teilweise, wie folgende Formel zeigt, absättigen:

Den Einfluß einer innermolekularen Wasserstoffbrückenbindung sehen wir auch bei den vier Benzophenonderivaten. Am schnellsten eluiert wird das 2,2'-Dihydroxy-benzophenon, bei dem beide Hydroxylgruppen in ortho-Stellung zur Carbonylgruppe angeordnet sind und durch innermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen abgesättigt werden (I unten). Eine Mittelstellung nehmen die beiden Isomeren 2,4- und 2,4'-Dihydroxy-benzophenon ein, bei denen nur eine Hydroxylgruppe innermolekulare Wasserstoffbrückenbindung eingehen kann (II), während das 4,4'-Dihydroxy-benzophenon, bei dem keine innermolekulare Wasserstoffbrückenbindung möglich ist, die stärkste Affinität zum Polyamid aufweist (III).



Neben dem Einfluß der Stellung der Hydroxylgruppen tritt derjenige zusätzlicher apolarer Gruppen deutlich in Erscheinung. Sie erhöhen in wasserhaltigen Lösungsmitteln die Affinität zum Polyamid. Dies zeigt sich u.a. auch bei einem Vergleich der R_F -Werte zweikerniger Phenole mit den von Graßmann und Mitarbeitern (4) angegebenen R_F -Werten einkerniger Phenole. Man stellt

Tabelle 1: R_p-Werte verschiedener zweikerniger Phenole an Polyamid.

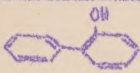
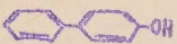
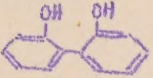
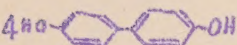
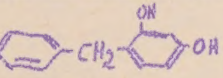
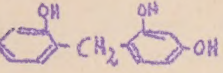
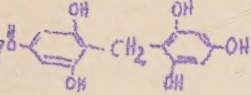
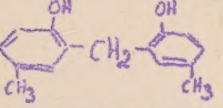
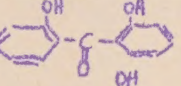
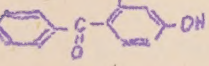
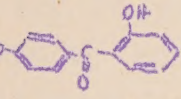
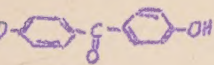
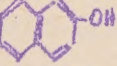
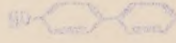
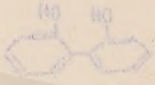
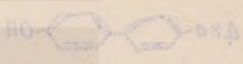
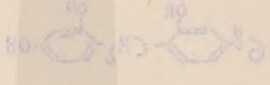
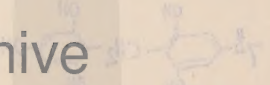
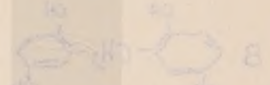
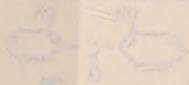
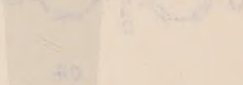
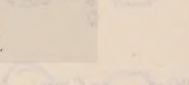
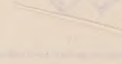
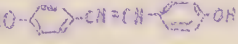
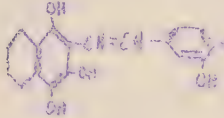
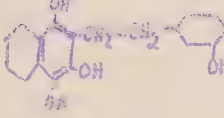
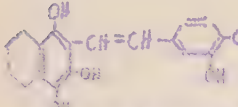
Substanz			Methanol Wasser 1:1	Aceton Wasser 1:1	Methanol	Aceton
1		2-Hydroxydiphenyl	0,22	0,62	0,76	0,90
2		4-Hydroxydiphenyl	0,21	0,64	0,77	0,86
3		2,2'-Dihydroxydiphenyl	0,24	0,72	0,86	0,95
4		4,4'-Dihydroxydiphenyl	0,15	0,56	0,72	0,74
5		2,4-Dihydroxydiphenylmethan	0,16	0,57	0,68	0,72
6		2,4-2',4'-Tetrahydroxydiphenylmethan	0,00	0,00	0,07	0,14
7		2,4,6-2',4',6'-Hexahydroxydiphenylmethan	0,00	0,00	0,05	0,10
8		2,2'-Dihydroxy-5,5'-dimethyldiphenylmethan	0,13	0,52	0,68	0,79
9		2,2'-Dihydroxybenzophenon	0,27	0,77	0,95	0,95
10		2,4-Dihydroxybenzophenon	0,20	0,65	0,79	0,82
11		2,4'-Dihydroxybenzophenon	0,19	0,68	0,80	0,85
12		4,4'-Dihydroxybenzophenon	0,16	0,62	0,76	0,78
13		α-Naphthol	0,28	0,73	0,95	0,98
		β-Naphthol				

Tabelle 1: R-Werte verschiedener zweierartiger Phenole an Polyamid.

Substanz	Methanol Wasser 1:1	Aceton Wasser 1:1	Methanol	Aceton
1 	0,25	0,62	0,75	0,90
2 	0,25	0,64	0,77	0,86
3 	0,24	0,72	0,86	0,92
4 	0,15	0,52	0,72	0,74
5 	0,15	0,57	0,68	0,72
6 	0,00	0,00	0,01	0,14
7 	0,02	0,02	0,02	0,10
8 	0,13	0,52	0,68	0,72
9 	0,27	0,77	0,92	0,98
10 	0,20	0,62	0,79	0,86
11 	0,13	0,68	0,80	0,86
12 	0,16	0,62	0,76	0,77
13 	0,28	0,73	0,92	0,98

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Substanz		Methanol	Aceton	Methanol	Aceton
		Wasser	Wasser		
		1:1	1:1		
14	 4,4'-Dihydroxystilben	0,18	0,62	0,73	0,77
15	 Piceatannol	0,04	0,36	0,34	-
16	 Dihydro-piceatannol	0,08	0,48	0,47	-
17	 Piceatannol-monoglucosid enth. einer OH-Gruppe - O₆H₁₂O₅	0,20	0,67	0,50	-

dabei fest, daß durch die Erhöhung des aromatischen Anteils im Molekül die Affinität zum Polyamid zunimmt:

	R_f -Wert	in Methanol/Wasser 1:1		R_f -Wert
Phenol	0,56	+)	B-Naphthol	0,28
Hydrochinon	0,64		4-Hydroxydiphenyl	0,21
Pyrogallol	0,66		4,4'-Dihydroxydiphenyl	0,15

+) nach Graßmann, Hörmann und Hartl (4)

Die gleichen Einflüsse, die für die Eluierbarkeit der Phenole vom Polyamid maßgebend sind, zeigen sich auch im gerbtechnologischen Verhalten. So macht sich die geringe Affinität des 2,4-Dihydroxy-benzophenons zum Polyamid im Vergleich zu der des 4,4'-Dihydroxy-benzophenons auch bei Blöfängerversuchen durch eine geringere Schrumpfungstemperatur bemerkbar (62° gegenüber 71°) (7).

Auch die gerbtechnologischen Untersuchungen an den drei durch die Arbeiten über den Gerbstoff der Fichtenrinde am gleichen Institut in ihrer Konstitution aufgeklärten, einheitlichen Gerbstoffen (nämlich Piceatannol (8), Piceatannol-monoglucosid (9) und Dihydro-piceatannol (10)) zeigen, daß die Bindungsverhältnisse der Phenole am Polyamid der Gerbwirkung gegenüber Haut weitgehend parallel gehen und daß bei beiden Körpern die gleichen Bindungsarten für die phenolischen Substanzen vorliegen.

So weist das Glucosid nur einen sehr geringen Bindungswert an Hautpulver auf, was in Einklang steht mit seiner leichten Eluierbarkeit von der Polyamidsäule (Tabelle 1 unter der Gruppe der Stilbene). Daher wird mit dem Glucosid auch nur schlechte Gerbwirkung erzielt, während mit den Agluconen behandelte Blößenstücke Ledercharakter annehmen.

Chromatographisches Verhalten von Substanzen verschiedener anderer Verbindungsklassen gegenüber Polyamid

Im Rahmen weiterer Untersuchungen wurde das Verhalten anderer Verbindungsklassen der organischen Chemie gegenüber Polyamid geprüft, indem sie ebenfalls mit Methanol- bzw. Aceton-Wasser-Gemisch, reinem Methanol und Aceton eluiert wurden. Soweit die Verbindungen in Wasser löslich waren, wurden sie auch damit eluiert. Zeigten die untersuchten Substanzen dabei einen R_F -Wert von 1,0 oder nahe daran, so wurde von einer Elution mit organischen Lösungsmitteln abgesehen, da nach den bisherigen Ergebnissen keine langsamere Elution erwartet werden konnte. In den Fällen, wo die Substanzen in den ersten vier Lösungsmitteln nicht eluiert werden konnten, wurde auch Dimethylformamid angewendet. Es zeigt sich dabei jedoch allgemein, daß solche mit hoher Affinität gebundene Substanzen mit Dimethylformamid zwar eluiert werden können, aber keine Trennung mehr erreichbar ist. Die stark adsorbierten Verbindungen werden auf der Säule stark verwaschen und ziehen lange Schwänze.

Die aliphatischen Verbindungen (untersucht wurden aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren, Hydroxy-carbonsäuren, Aminosäuren und Zucker) laufen praktisch alle bereits mit Wasser mit der Lösungsmittelfront.

Die aromatischen Verbindungsklassen zeigen dagegen wegen der Beeinflussung der beweglichen π -Elektronen im aromatischen System durch den jeweiligen Substituenten gegenüber den entsprechenden aliphatischen Klassen mehr oder minder große Unterschiede in ihrem Verhalten gegenüber Polyamid.

In der Tabelle 2 sind aus der Reihe der untersuchten Substanzen die R_F -Werte einiger Verbindungen zusammengestellt, die das Verhalten dieser Verbindungsklassen deutlich veranschaulichen. Das jeweilige Testverfahren ist in der letzten Spalte vermerkt und im experimentellen Teil näher beschrieben.

Tabelle 2: R_F-Werte ausgewählter Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln an Polyamid

Substanz	Wasser	Methanol/ Wasser 1:1	Aceton/ Wasser 1:1	Methanol	Aceton	Dimethyl- formamid	Test vergl. S. 13
Benzoesäure	0,56	0,65	0,65	0,85	0,9		B
3-Naphthoesäure	0,27	0,32	0,32	0,36	0,5		B
Salicylsäure (o-Hydroxybenzoesäure)	0,6	0,58	0,58	0,87	0,92		A, E
p-Hydroxybenzoesäure	0,34	0,44	0,44	0,72	0,59		A, B
Phthalsäure	0,6	0,74	0,74	0,93	0,95		B
Benzolsulfonsäure	0,35	0,43		0,9			B
3-Naphthalinsulfonsäure	0,08	0,15		0,4			B
Azobenzol				1,0	1,0		F
Benzolsulfamid NH ₂	0,82			1,0			H
Protonen 	0,18	0,67	0,67	0,65	0,71		F
Nitrobenzol				1,0	1,0		E, F
1,3-Dinitrobenzol	0,016 ⁴⁾			0,01	0,01	eluierbar	E, F
p-Nitrophenol		0,13	0,24	0,77	0,79		F
2,4-Dinitrophenol	0,0	0,0	0,0	0,02	0,03	langsam elu-	F
Pikrinsäure	0,0	0,0	0,0	0,02	0,02	ierbar	F
o-Nitrobenzoesäure	0,27	0,31	0,31	0,38	0,45		B
p-Nitrobenzoesäure	0,1	0,1	0,1	0,33	0,34		B
DNP-Aminosäuren:	n/10-NaOH						
DNP-Glycin - Alanin	~0,95	~0,91		~0,05	~0,05	langsam elu-	F
DNP-Asparaginsäure	~0,95	~0,01		~0,05	~0,05	ierbar	F
DNP-Arginin	0,81			0,95	0,98		F
Chinon							F
Anthrachinon							F

werden vom Polyamid stark adsorbiert und sind auch mit Dimethylformamid kaum eluierbar

Die aromatischen Carbonsäuren weisen im Verhältnis zu den aliphatischen Carbonsäuren eine erhöhte Affinität zum Polyamid auf. Hier zeigt sich auch wieder der bereits bei den Phenolen festgestellte Einfluß innermolekularer Wasserstoffbrücken auf die Bindungsfestigkeit zur Amidbindung. So verhält sich Salicylsäure wie die Benzoesäure, während p-Hydroxybenzoesäure größere Affinität zum Polyamid aufweist. Vergleicht man das Verhalten von Benzoesäure mit der Naphthoesäure gegenüber Polyamid oder das von Benzolsulfonsäure mit β -Naphthalinsulfosäure, so ist hier ein starker Anstieg der Affinität beim Übergang zu einem höheren aromatischen System festzustellen.

Da im Polyamid lediglich die am Ende der Polyamidkette stehenden freien Gruppen in der Ionenform vorliegen, ist die Fähigkeit des Polyamids zur elektrovalentigen Bindung der Säuren wohl zu vernachlässigen. Das Verhalten der Naphthalinderivate ist daher nur so zu erklären, daß durch die Elektronen ansaugenden Substituenten ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) im Nachbarkern eine positive Ladung entsteht. Diese könnte an der Amidgruppe einen Dipol induzieren und das Molekül wird dann durch Van der Waals'sche Kräfte festgehalten. Jedoch könnte auch durch die Ladung des vom Substituenten entfernteren Kerns im Naphthalinringsystem die an die Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome aktiviert und dadurch zur Wasserstoffbrückenbindung befähigt werden. Wahrscheinlich werden sich beide Effekte überlagern.

Denselben Einfluß wie die Sulfogruppe zeigt auch die Sulfonamidgruppierung. Am Beispiel des Prontosli rubrum wird deutlich, daß auch diese Gruppierung über ein System konjugierter Doppelbindungen hinweg mehr aktive Gruppen schaffen kann, so daß es bedeutend langsamer eluiert wird als die einfachen Sulfonamide.

Ein anderer Elektronen ansaugender Substituent ist die Nitrogruppe. Auch sie erhöht die Neigung eines zweiten Substituenten Wasserstoffbrückenbindungen zum Polyamid einzugehen. So zeigen die untersuchten Nitrophenole, Nitroaniline und Nitrobenzoesäuren durch die Einführung der Nitrogruppe eine starke Erhöhung der Affinität zum Polyamid gegenüber den entsprechenden monosubstituierten Benzolderivaten. Ein Unterschied der

Bindungsfestigkeit zwischen ortho- und para-Stellung ergibt sich bei den Verbindungen wieder durch innermolekulare Wasserstoffbrücken.

Der Einfluß der Nitrogruppe beschränkt sich aber nicht nur auf eine Aktivierung des anderen Substituenten, sondern sie wirkt selbst als Haftgruppe an der Amidbindung. Die große Haftfähigkeit der Nitrogruppe ist aber besonders bei den höher nitrierten Verbindungen ausgeprägt. Die Bindung zur Amidgruppe wird hier nicht mit einer Wasserstoffbrücke zu erklären sein.

Für die Haftfähigkeit der Nitrogruppe an der Amidbindung des Polyamids muß man vielmehr wieder Van der Waals'sche Kräfte annehmen. Die Nitrogruppe ist einer der kräftigsten Dipole (beim Nitromethan beträgt das Dipolmoment $\mu = 4 \text{ D}$). Sie wird daher an der Amidbindung entsprechend kräftige Dipole entgegengesetzter Ladung induzieren, welche die Haftfähigkeit der Nitrogruppe an der Amidbindung ermöglichen. Jede weitere Nitrogruppe im Molekül erhöht so die Affinität zum Polyamid. Daher wird bei den höher nitrierten Körpern mit Methanol und Aceton, die für die Wasserstoffbrücken ausbildenden Verbindungen gute Lösungsmittel sind, keine Elution mehr erreicht.

Der hohen Bindungsfähigkeit des Dinitrophenols entspricht diejenige der geprüften Dinitrophenyl-(DNP)-Aminosäuren. Die Affinität ist so hoch, daß sie von Methanol und Aceton nicht, von Dimethylformamid nur langsam und unvollständig eluiert werden können. Die Elution gelingt jedoch ohne weiteres mit n/10 NaOH. Eine Sonderstellung unter den DNP-Aminosäuren nehmen die basischen Aminosäuren ein, wie das Beispiel des DNP-Arginins zeigt. Wahrscheinlich ist der Einfluß der noch erhaltenen Zwitterionenstruktur so groß, daß er denjenigen der beiden NO_2 -Gruppen überwindet. Auf Grund dieses Verhaltens ist es wohl ohne weiteres möglich die DNP-Derivate der basischen Aminosäuren, wie DNP-Arginin, DNP-Lysin oder DNP-Histidin, von den übrigen DNP-Aminosäuren abzutrennen.

Eine ungewöhnliche Affinität besitzen auch die Chinone, die bekanntlich auch eine erhebliche Gerbwirkung zeigen. Über die Art der Wechselwirkung besteht jedoch keine endgültige Klarheit. Man wird vielleicht annehmen müssen, daß die Chinone unter 1,4-Addition in hauptvalentiger Bindung mit der Amidbindung zusammentreten, wie man es auch ^{für} die Bindung von Chinon an Glycinanilid annimmt (11)

Zusammenfassung der Ergebnisse

- 1) An einer größeren Anzahl mehrkerniger phenolischer Verbindungen wurde die durch Wasserstoffbrücken vermittelte Affinität von der phenolischen Hydroxylgruppe zur Amidbindung des Polyamids durch Ermittlung der R_f -Wertes an Polyamidsäulen in einer Reihe von Lösungsmittelsystemen bestimmt.
- 2) Die Affinität steigt mit zunehmender Zahl der Hydroxylgruppen im Molekül, jedoch sind darüber hinaus konstitutionelle Einflüsse zu berücksichtigen, wobei innermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen besondere Bedeutung haben. Durch innermolekulare Wasserstoffbrücken blockierte Hydroxylgruppen tragen nämlich nicht zur Erhöhung der Bindungsfestigkeit bei.
- 3) Die Elutionswirkung der verwendeten Lösungsmittel steigt in der Reihenfolge: Wasser < Methanol/Wasser 1:1 < Aceton/Wasser 1:1 < Methanol < Aceton < Dimethylformamid.
- 4) Die Bindungsfestigkeit der geprüften phenolischen Verbindungen an Polyamid geht der Affinität zur Hautsubstanz und, soweit geprüft, den gerbtechnologischen Eigenschaften parallel. Dies stützt die Auffassung, daß auch die pflanzliche Gerbung im wesentlichen auf der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Phenolhydroxylen und den $-CO-NH$ -Gruppen der Peptidbindung beruht.
- 5) Neben den Wasserstoffbrückenbindungen sind Van der Waals'sche und London-Kräfte bei der Affinität zum Polyamid wirksam.
- 6) Neben den phenolischen Verbindungen wurden auch eine größere Anzahl anderer Verbindungsklassen auf ihre Affinität gegenüber Polyamid geprüft. Die Affinität dieser Substanzen ist gleichfalls zum Teil auf die Anwesenheit Wasserstoffbrücken ausbildender Gruppen und zum Teil auf Dipolwechselwirkung zurückzuführen. Insbesondere zeigt die Nitrogruppe, vor allem in höher nitrierten Verbindungen, eine hohe Affinität zum Polyamid.

Beschreibung der Versuche

1) Bereitung der Polyamidsäule

4 g Perlonpulver "feinst" der Farbwerke Hoechst (Werk Bobingen) wurden 2 Stunden in Wasser gequollen und dann portionsweise in eine mit einer Fritte versehenen Säule vom Durchmesser 10 cm eingeschlämmt. Das Pulver wurde jedesmal mit Preßluft leicht angedrückt, jedoch nur soweit, daß noch Wasser über der Packung verblieb. Die Füllhöhe betrug dann ca. 25 cm.

2) Herkunft der Substanzen

Die Substanzen 1,2,4,5-12 in der Tabelle 1 wurden mir dankenswerterweise von Herrn Dr. H. El Sissi und das Dinitrobenzol sowie das 2,4-Dinitrophenol von Herrn Dr. H. Hörmann für die Durchführung dieser Versuche zur Verfügung gestellt.

Das 4,4'-Dihydroxy-stilben wurde nach Elbs und Hörmann (1/), die DNP-Aminosäuren durch Umsetzung der Aminosäuren mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (10) dargestellt.

Die drei Naturprodukte wurden an unserem Institut aus Fichtenrindenbast isoliert, alle übrigen Substanzen sind durchwegs Handelsprodukte.

3) Durchführung der chromatographischen Trennung

Von den untersuchten Substanzen wurden je 1 ml einer 2,5 %igen Lösung aufgetragen, Dazu wurden jeweils 25 mg in 1 ml des anschließend zur Elution verwendeten Lösungsmittels gelöst. Nur in den Fällen, wo die Substanz mit den Wassergemischen keine klare Lösung ergab, wurde reine organische Phase verwendet.

Anschließend wurde mit dem in der Tabelle angegebenen Lösungsmittel eluiert. Das Eluat wurde mit einem Fraktionsteiler im allgemeinen in Fraktionen zu 2 ml aufgefangen. Zur Bestimmung des Eigenvolumens (Retentionsvolumen) der mit Polyamid gefüllten Säule wurde eine Kupfertetraminlösung durch die Säule gespült.

Die Prüfung der Gläserinhalte auf die eluierten Verbindungen erfolgte

A: bei Verbindungen, die phenolische Hydroxylgruppen im Molekül enthalten, mit dem Reagenz nach Folin und Denis (19).

Zur Bereitung des Reagenzes nach Folin und Denis wurden

50 g Natriumwolframat

10 g Phosphormolybdänsäure

25 ml 85 %ige H_3PO_4 und

375 ml Wasser

2 Stunden unter Rückfluß

gekocht und nach dem Abkühlen auf 500 ml aufgefüllt (Lösung I). Als Lösung II wurde eine gesättigte Sodalösung bereitet.

Zur colorimetrischen Bestimmung wurden den Fraktionsteilergläschen aliquote Teile mit höchstens 0,8 mg phenolischer Substanz entnommen und mit 1 ml Lösung I und anschließend mit 2 ml Lösung II versetzt. Nach 30 Min. wurde die Extinktion bei 546 mμ gemessen.

Aus dem Verhältnis: ml bis zum Maximum der Elutionskurve des Phenols : Retentionsvolumen der Säule

ergeben sich die in Tabelle 1 zusammengestellten R_f -Werte des entsprechenden Phenols in dem jeweiligen Lösungsmittel.

B: bei sauer reagierenden Verbindungen durch Zugabe eines Tropfens Methylrot-Lösung, die nach H Kalbe (12) bereitet wurde, indem 30 mg Methylrot, wasserlöslich, in 25 ml 0,2 molarem Natriumboratpuffer vom pH 8,0 gelöst und dann mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt wurden.

Zum Teil mußten, um einen Umschlag des Indikators nach rot zu erreichen, die Fraktionen zu 5 ml geschnitten werden.

Bei reinem organischen Lösungsmittel wurde vor der Zugabe des Indikators mit Wasser auf das Doppelte verdünnt.

Aus dem Verhältnis ml bis zum Umschlag des Indikators : Retentionsvolumen der Säule ergeben sich die in der Tabelle 2 zusammengestellten R_f -Werte.

C: bei den Zuckern durch Umsetzung mit Anthron nach der Vorschrift von Yemm und Willis (13);

- D: bei den Aminosäuren durch Umsetzung mit Ninhydrin (14);
- E: bei farblosen, aber in Wasser unlöslichen Verbindungen durch Zugabe von Wasser zu der organischen Phase, wodurch die Substanzen ausgefällt wurden;
- F: bei gefärbten Verbindungen durch Messung der Extinktion. Bei gefärbten Verbindungen, die nicht eluiert werden konnten, wurde das Vorrücken der Bande gemessen;
- H: bei farblosen Verbindungen, die im UV-Gebiet eine ausgeprägte Absorption aufweisen, wurde mit dem Zeiß-spektralphotometer mit Monochromator M 4 Q das UV-Absorptionsmaximum bestimmt. Bei dieser Wellenlänge wurden die zu 4 ml geschnittenen Fraktionen gemessen. So erfolgte die Messung des Verlaufes der Elution von Benzolsulfamid bei 225 m μ .

- 4) Die Bestimmung des Gerb- und Bindungswertes wurde nach der Halbmikromethode von Gfassmann und Endisch (15) mit 1 %igen Gerbstofflösungen ausgeführt.

Die Probeausgerbungen erfolgten nach der Vorschrift von Küntzel (16).

Literaturverzeichnis

- 1) A.Küntzel, Angew.Chem. 50, 308 (1937); Handbuch für Gerbereichemie und Lederfabrikation (Bergmann-Graßmann) 1/1 Wien 1944 S.578; Leder 3, 137 (1952); Kolloid-Zeitschrift 100, 274 (1942).
W.Graßmann, F.Ch.Chü und H.Scholz, Coll. 1937, 530.
K.H.Gustavson, J.Am.Leather Chem.Ass. 42, 313 (1942);
K.H.Gustavson, The Chemistry of Tanning Process, Acad.Press New York 1956; derselbe, J.Soc.Leather Trades' Chem. 33, 256 (1949).
S.G.Shuttleworth und G.E.Cunningham, J.Soc.Leather Trades' Chem. 32, 183 (1948)
A.E.Alexander, J.Soc.Leather Trades' Chem. 35, 230 (1951)
- 2) A.W.Thomas und W.Kelly, Ind.Eng.Chem. 1924, 925 ;
J.Am.Chem.Soc. 48, 1312 (1926).
K.Freudenberg, J.Soc.Leather Trades' Chem. 18, 152 (1934).
Jordan-Lloyd, J.Soc.Leather Trades' Chem. 19, 336 (1935).
- 3) A.E.Alexander, J.Soc.Leather Trades' Chem. 35, 230 (1951);
G.Otto, Leder 4, 1 (1953); Larssen und K.H.Gustavson, J.Soc.Leather Trades' Chem. 39, 107 (1955).
- 4) W.Graßmann, H.Hörmann und A.Hartl, Makromolekulare Chem. 21, 37 (1956)
- 5) W.Graßmann, H.Endres, W.Pauckner und H.Mathes, Chem.Ber. 90 1125 (1957); R.Brockhaus, unveröffentlicht
- 6) O.Th.Schmidt und W.Schönleben, Zeitschr.Naturf. 12b, 262
- 7) Shu Tung Tu und R.M.Lollar, J.Am.Leath.Chem.Ass. 45, 324 (1950) (1957)
H.El Sissi, Dissertation Techn.Hochschule Darmstadt 1955
- 8) W.Graßmann, H.Endres und W.Pauckner, Chem.Ber. 91, 134 (1958)
- 9) W.Graßmann und F.Leppe, unveröffentlicht; W.Graßmann, Vortrag zur Tagung des Vereins f.Gerbereichemie und -Technik in Marburg Mai 1958.
- 10) H.Endres, W.Graßmann und H.Mathes, Chem.Ber. 91, 141 (1958)
- 11) S.Hilpert und F.Brauns, Coll. 1925, 64
- 12) H.Kalbe, Hoppe-Seyl.Zeitschr.physiol.Chemie 297, 43 (1954)
- 13) E.W.Yemm und A.J.Willis, Biol J. 57, 508 (1954)
- 14) St.Moore und W.H.Stein, J.Biol.Chem. 176, 367 (1948)
J.Biol.Chem. 211, 907 (1954)
- 15) W.Graßmann und O.Endisch, Leder 3, 211 (1952)
- 16) A.Küntzel, Gerbereichem.Taschenbuch 6.Aufl., Verlag Steinkopf, Leipzig 1955 S.195
- 17) Elbs und Hörmann, J.pr. (2) 39, 500
- 18) A.L.Levy und D.Chung, J.Am.Chem.Soc 77, 2899 (1955); H.Fraenkel-Conrat, J.I.Harris und A.L.Levy in Methods of Biochemical Analysis Band II, s.360
- 19) O.Folin und W.Denis, J.Biol.Chem. 22, 305 (1915)

Lebenslauf

Am 1. Januar 1930 wurde ich in Seifhennersdorf/Oberlausitz als Sohn des Fabrikdirektors Alex Oppelt und seiner Ehefrau Irma geb. Dettling geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule zu Seifhennersdorf trat ich 1940 in die Oberschule f.J. in Warnsdorf (Sudetenland) ein. Durch den Zusammenbruch 1945 war der Besuch dieser Schule unmöglich geworden und so wechselte ich nach Wiederaufnahme des Unterrichtes an der Oberschule f.J. zu Zittau/Sachsen an diese Anstalt über, wo ich im Juli 1948 die Reifeprüfung ablegte.

Nach Abschluß der Schulbildung verließ ich meine Heimat und arbeitete zunächst als Gerberlehrling in der Lederfabrik Aug. Dönitz Nachf. in Scheeßel (Bez. Bremen). Nach zweijähriger Lehrzeit wurde ich zur Gesellenprüfung vorgeschlagen, konnte sie aber erst im März 1951 vor dem Prüfungsausschuß der Industrie- und Handelskammer Verden ablegen, da ich im November 1950 an der Phil.-theol. Hochschule zu Regensburg das Chemiestudium begonnen hatte.

Nach bestandener Diplomchemiker-Vorprüfung im Dezember 1953 besuchte ich neben dem Studium den Jahreskurs 1953/54 an der Westdeutschen Gerberschule in Regensburg und konnte nach ihrem Abschluß im Juli 1954 auch die Gerbermeisterprüfung an der Handwerkskammer Regensburg ablegen.

Im Juni 1955 bestand ich an der Universität München die Diplomchemiker-Hauptprüfung und fertigte dann am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Graßmann zunächst in Regensburg und seit der Übersiedlung des Institutes im November 1956 nach München hier die Diplomarbeit und anschließend die vorliegende Doktorarbeit an.

